

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11

Veröffentlichungsnummer:

0 215 257
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21

Anmeldenummer: 86110673.0

51

Int. Cl.: **C 08 G 65/44, C 07 C 43/295**

22

Anmeldetag: 01.08.86

30

Priorität: 14.08.85 DE 3529093

71

Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**
Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)

43

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 25.03.87
Patentblatt 87/13

72

Erfinder: **Tacke, Peter, Dr., Brandenburger Strasse 12,**
D-4150 Krefeld (DE)
Erfinder: **Freitag, Dieter, Dr., Hasenheide 10,**
D-4150 Krefeld (DE)

84

Benannte Vertragsstaaten: **DE FR GB IT**

54

Verfahren zur Herstellung von mono- und bifunktionellen Oligophenylenoxiden.

57

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Oligophenylenoxiden durch katalytische Oxidation von Phenolen mit sauerstoffhaltigen Gasen in Alkoholen.

EP 0 215 257 A1

ACTORUM AG

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT 5090 Leverkusen, Bayerwerk
5 Konzernverwaltung RP
Patentabteilung Eck/Th-c

10

Verfahren zur Herstellung von mono- und bifunktionellen
Oligophenylenoxiden

15 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
Oligophenylenoxiden durch katalytische Oxidation von
Phenolen mit sauerstoffhaltigen Gasen in Alkoholen

Mono- und bifunktionelle Oligophenylenoxide sind bekannt.
20 Sie können beispielsweise durch Oxidation von alkylsubsti-
tuierten Phenolen mit Sauerstoff bzw. Sauerstoff-haltigen
Gasen in Gegenwart spezieller Katalysatorsysteme herge-
stellt werden. Die Verfahren sind beispielsweise in den
US-PS 31 40 675 und 42 34 706 und der DE-OS 33 08 421
25 beschrieben. Danach dienen halogenierte Aliphaten und
Aromaten als Lösungsmittel bei diesen Oxidationen.

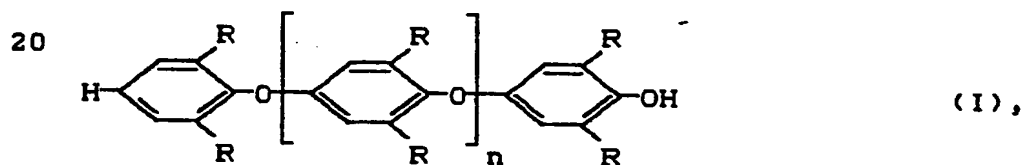
Aus der DE-OS 2 126 434 ist bekannt, Polyphenylenoxide
durch katalytische Oxidation in Alkoholen herzustellen.
30

Die genannten Lösungsmittel zeigen den Nachteil, daß in
ihnen sowohl das Monomer als auch die Oligo- und Polymeren
leicht löslich sind. Hieraus ergibt sich, daß im Verlauf
der Oxidation Oligophenylenoxide auch dann noch der Ein-
35 wirkung des Sauerstoffes ausgesetzt sind, wenn sie längst
das gewünschte Molgewicht erreicht haben.

Le A 23 896

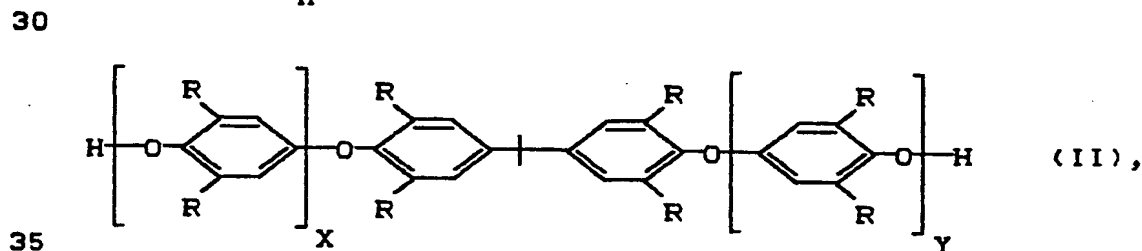
5 Es wurde nun gefunden, daß Oligophenylenoxide mit engen
Molgewichtsverteilungen ohne Überoxidation hergestellt
werden können, wenn aliphatische C₁-C₅-Alkohole als Lö-
sungsmittel verwendet werden. Durch Zusatz von Wasser kann
10 die Löslichkeit der Oligophenylenoxide in den Alkoholen
gesteuert werden, wodurch sich bestimmte Molgewichte
gezielt herstellen lassen. Das ausgefallene Material kann
z.B. durch Absaugen leicht abgetrennt und durch Waschen
gereinigt werden.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung
von mono- und bifunktionellen Oligophenylenoxiden mit
einem mittleren Molgewicht \bar{M}_n < 2800 der Formel (I)



in welcher die Reste R unabhängig voneinander für Wasser-
25 stoff, C₁-C₅-Alkyl stehen und n für die Zahl 0, 1, 2, 3,
4 oder 5 steht

und Bisphenolen der Formel (II) mit einem mittleren
Molgewicht \bar{M}_n < 2800



Le A 23 896

5 in welcher

R die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat,

X für eine ganze Zahl von 0 bis 30 und

10 Y für eine ganze Zahl von 0 bis 30 steht,

mit der Maßgabe, daß entweder X oder Y verschieden von der Zahl 0 sein muß,

15 durch katalytische Oxidation von Phenolen mit Sauerstoffhaltigen Gasen, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel C₁-C₅-aliphatische monofunktionelle Alkohole, gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bis 30 Vol-X Wasser verwendet werden.

20

Vorzugsweise steht X und Y in Formel (II) unabhängig voneinander für die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15.

25 Die erzielten Molgewichte (M_n) der hergestellten Oligomeren liegen im Bereich von 300 bis 2.800, vorzugsweise 500 bis 2.000.

30 Die im erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbaren Phenole sind z.B. aus den US-PS 31 40 675 und 42 34 706 und der DE-OS 33 08 421 bekannt. Bevorzugt sind Phenole mit 1 bis 2 Alkyl-Substituenten mit 1 - 5 C-Atomen, vorzugsweise in o-Position zur phenolischen OH-Gruppe, z.B. 2,6-Dimethylphenol.

35

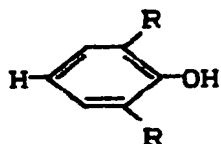
Le A 23 896

5 Zur Herstellung von bifunktionellen Oligophenylenoxiden sollte mindestens ein Diphenol mitverwendet werden, z.B. 3,5,3',5'-Tetramethyl-Bisphenol-A (BPA).

10 Als Katalysatoren können im erfindungsgemäßen Verfahren übliche, bekannte Katalysatoren, vorzugsweise Kupfer- und/oder Manganhalogenide wie CuCl_2 , CuCl , MnCl_2 verwendet werden und übliche bekannte Cokatalysatoren, z.B. Amine wie Triethylamin, N-Methylpiperidin verwendet werden. Erfindungsgemäß verwendbare Katalysatoren und
15 Cokatalysatoren sind z.B. in der DE-A-33 08 421 beschrieben.

Als Lösungsmittel können aliphatische Alkohole mit 1 bis 15 C-Atomen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, i-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, Neopentylalkohol, bevorzugt mit 1 bis 4C-Atomen, verwendet werden. .

25 Im erfindungsgemäßen Verfahren können Phenole der allgemeinen Formel (III)

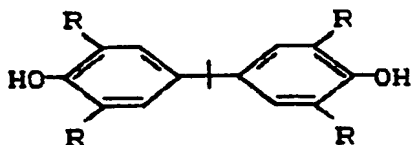


(III),

30

in welcher R die bei Formel (I) angegebenen Bedeutung hat,

35 und (IV)



(IV),

Le A 23 896

5 in welcher R die bei Formel (I) angegebenen Bedeutung hat,

eingesetzt werden.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann im Temperaturbereich von -80 bis 100°C, gegebenenfalls bei erhöhtem Druck bis 10 bar, ausgeführt werden. Bevorzugt sind Temperaturen im Bereich von 0 bis +40°C und Normaldruck.

15 Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden der Katalysator und der Cokatalysator in dem gewählten Alkohol, gegebenenfalls unter Mitverwendung von Wasser, vorgelegt und mit einem Sauerstoff-haltigem Gas, vorzugsweise Luft, oxidiert. Dann wird das Phenol gegebenenfalls mit
20 Bisphenol versetzt und weiteroxidiert bis die Oligophenylenoxide ausgefallen sind. Das Produkt wird abgesaugt und gewaschen. Die Ausbeute beträgt bis zu 95 %. Gegebenenfalls kann die getrennte Oxidation des Katalysatorsystems entfallen.

25

Zur Entfernung des Katalysators aus dem Produkt kann gegebenenfalls nochmals gelöst und wieder ausgefällt werden. Nach Waschen der Lösung kann dann eingedampft werden.

30

Bei Verwendung von Phenolen der Formel (III) entstehen vorzugsweise monofunktionelle Polyphenylenoxide der Formel (I).

35 Werden im erfindungsgemäßen Verfahren Phenole der Formel (III) und der Formel (IV) eingesetzt, entstehen vorzugsweise bifunktionelle Polyphenylenoxide der Formel (II).

Le A 23 896

5 In diesem Falle werden vorzugsweise pro Mol Phenol der
Formel (IV) etwa zwei Mol Phenol der Formel (III)
eingesetzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten
10 Oligophenylenoxide können z.B. als Brandschutzmittel für
verschiedene andere Werkstoffe (z.B. Polyamid) eingesetzt
oder als Comonomere in Cokondensate eingebaut werden.
Cokondensate der genannten Art sind durch besonders gute
Wärmeformbeständigkeit gekennzeichnet.
15

20

25

30

35

Le A 23 896

5 Beispiel 1

1,5 g CuCl und 2 g N,N-Dimethyl-4-aminopyridin wurden mit
120 ml 98 Vol.-%igem Ethanol (2 % Wasser) verrührt und 30
min lang wurde Luft (50 ml/h) hindurchgeleitet.
10

Nach Zugabe von 122 g 2,6-Dimethylphenol und weiteren
600 ml Ethanol wurde weiter Luft hindurchgeleitet. Nach
ca. 5 Std. begann eine hellbraune Substanz auszufallen.
Nach weiteren 7 Std. hatte sich ein dicker Brei gebildet.
15

Die Substanz wurde abgesaugt, mit 50 ml Ethanol gewaschen,
dann 12 Std. unter N₂ mit 300 ml 2 %iger wäßriger HCl ver-
rührt, wieder abgesaugt und mit Wasser gründlich gewaschen
und im Vakkumtrockenschrank bei 70°C getrocknet. Die Aus-
beute betrug 107,5 g hellgelbes Pulver.
20

Die osmometrische Molekulargewichtsbestimmung des mono-
funktionellen Oligophenylenoxides ergab M_n 1813.

25 Beispiel 2

Die Umsetzung von Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch 92
Vol.-%iges Ethanol verwendet. Die Ausbeute betrug 105,8 g
hellgelbes Pulver mit M_n 1521.
30

Beispiel 3

Die Umsetzung von Beispiel 1 wurde mit 85 %igem Ethanol
wiederholt. Die Ausbeute lag bei 108,2 g vom M_n 1287.
35

Le A 23 896

5 Beispiel 4

Die Umsetzung von Beispiel 1 wurde mit 97,6 %igem Methanol wiederholt. Es wurden 106,3 g Pulver vom M_n 1392 erhalten.

10

Beispiel 5

Bei Verwendung von Isopropanol (98,6 Vol.-%ig) lag die Ausbeute bei 103,7 g vom M_n 1878.

15

Beispiel 6

Zur Herstellung von bifunktionellem Oligophenylenoxid wurden 1,5 g CuCl und 2 g N,N-Dimethyl-4-aminopyridin mit 120 ml 90 %igem Ethanol (Vol.-%) verrührt und 30 min lang Luft (50 l/h) hindurchgeleitet.

20

Anschließend wurden 28,5 g 2,2-Bis-(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)-propan, 97,7 g 2,6-Dimethylphenol und 600 ml 90 %igem Ethanol zugesetzt und die Zuleitung von Luft fortgesetzt. Nach 13,5 Std. war ein dicker Brei entstanden.

25

Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1 angegeben. Das bifunktionelle Oligophenylenoxid stellte ein hellgelbes Pulver dar.

30

Die Ausbeute betrug 106,4 g von M_n 1248 (osmometrisch in CH_2Cl_2 bestimmt).

Eine gelchromatografische Analyse zeigte nur 1,3 Gew.-% monofunktionelle Anteile.

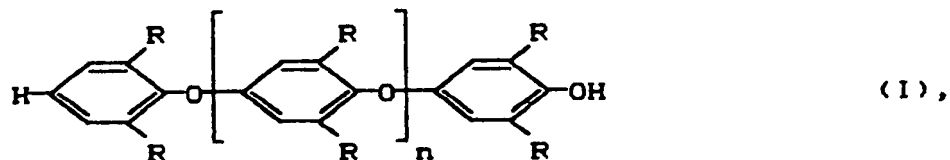
35

Le A 23 896

5 Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Herstellung von mono- und bifunktio-
nellen Oligophenylenoxiden mit einem mittleren Mol-
gewicht \bar{M}_n < 2800 der Formel (I)

10



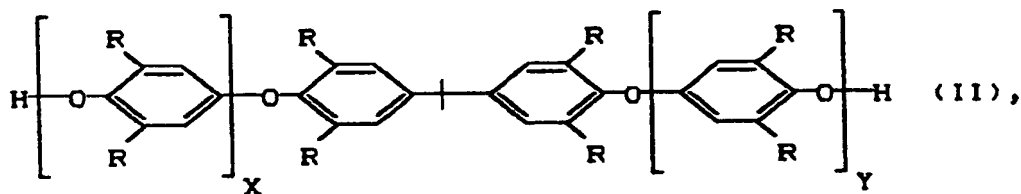
15

in welcher die Reste R unabhängig voneinander für
Wasserstoff, C_1 - C_5 -Alkyl stehen und n für eine ganze
Zahl von 0 bis 5 steht

20

und Bisphenolen der Formel (II) mit einem mittleren
Molgewicht \bar{M}_n < 2800

25



30

in welcher
R die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat,

X für eine ganze Zahl von 0 bis 30 und

Y für eine ganze Zahl von 0 bis 30 steht,

35

Le A 23 896

5 mit der Maßgabe, daß entweder X oder Y verschieden
von der Zahl 0 sein muß, durch katalytische Oxidation
von Phenolen mit Sauerstoff-haltigen Gasen,
dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel
10 C₁-C₅-aliphatische monofunktionelle Alkohole,
gegebenenfalls unter Zusatz von 1 bis zu 30 Vol-%
Wasser verwendet werden.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
15 daß Phenole der Formel (III)



20

in welcher

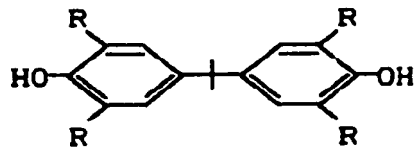
R unabhängig voneinander für Wasserstoff und
25 C₁-C₅-Alkyl stehen,
eingesetzt werden.

3) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
30 daß Bisphenole der Formel (IV)

35

Le A 23 896

5



(IV)

in welcher

10

R unabhängig voneinander für Wasserstoff und
C₁-C₅-Alkyl stehen,

eingesetzt werden.

15

4) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß pro Mol der Formel (III) etwa 2 Mol Phenol der
Formel (IV) eingesetzt werden.

20

5) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß Luft als Sauerstoff-haltiges Gas verwendet wird.

25

30

35

Le A 23 896



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0215257

Nummer der Anmeldung

EP 86 11 0673

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
A	EP-A-O 122 412 (BAYER AG) * Anspruch 1; Beispiele *	1-3	C 08 G 65/44 C 07 C 43/295

A	DE-B-1 745 432 (SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD.) * Ansprüche 1, 4, 6; Spalte 4, Zeilen 37-39; Spalte 5, Zeilen 18-25, 33-35, 56-60 *	1, 2, 5	

D, A	DE-A-2 126 434 (ASAHI-DOW LTD.) * Beispiele 7, 11 *	1, 2	

A	US-A-4 059 568 (G.D. COOPER) * Ansprüche 1-4, 7-9; Beispiele 1, 4; Tabelle 1 *	1, 2	

A	US-A-3 804 864 (T.F. RUTLEDGE) * Anspruch 1; Beispiele 1-6 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4) C 07 C 43/295 C 08 G 65/00

A	DE-A-1 720 830 (GENERAL ELECTRIC CO.) * Ansprüche 1, 4; Seite 5, Zeilen 19-25; Beispiel 5 *	1	

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 14-11-1988	
		Prüfer HASS C V E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet		E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie		D : in der Anmeldung angeführtes Dokument	
A : technologischer Hintergrund		L : aus andern Gründen angeführtes Dokument	
O : nichtschriftliche Offenbarung			
P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPA Form 1503 03 82

THIS PAGE BLANK (USPTO)